

Válasz Prof. Dr. Joó Pál
„Anorganikus részecskék folyadék-fluidum hattárrétegbeli diszperziói és szilárd hordozós filmjei” című MTA doktori értekezésre adott bírálatára

Köszönöm T. Bírálnak, hogy áttanulmányozta az MTA doktora címre benyújtott értekezésemet. Számos megjegyzését megszívlelem, de az értekezés (ill. a kutatómunka) tudományos értékére vonatkozó véleményét nem tudom elfogadni.

T. Bíráló megjegyzései és kérdései három fő csoportba sorolhatók. A bírálat először az értekezés formai hiányosságaival foglalkozik, majd a tartalommal kapcsolatos észrevételeket fogalmazza meg. A harmadik csoportban a Tézisfüzettel kapcsolatos megjegyzések szerepelnek. A feltett kérdésekre ebben a sorrendben válaszolok.

I. Az értekezés megírásával kapcsolatos, „formai hiányosságok”

I.1 A doktori disszertáció sajátos stílusú írásmű, amelybe nem helyes belekeverni a szóbeli előadás elemeit.

Az új információs technika terjedése újfajta magatartási formát és retorikai stílust vár el az előadóktól. A stílus- és szerkezetváltozás a tudományos írásbeliségre is kihat. Ennek egyik következménye a tudományos közlemények hagyományos szigorú formai szabályainak fellazulása. (Különösen ki vannak téve ennek a hatásnak az egyetemi oktatók.) Ehhez hozzájárul az a tény, hogy a kutatók a tudományos közleményeket csaknem kizárólag idegen (túlnyomórészt angol) nyelven olvassák és írják. Az angol nyelvben nincs alapvető különbség az előadások és a dolgozatok nyelvezete között. Véleményem szerint meg kell találnunk az egészséges egyensúlyt a szigorú formai hagyományok és a személyiség saját kifejezőmódja között.

I. 2 Sok a helyesírási hiba, az elírás, a helytelen mondat szerkesztés, gyakori az idegen szavak fölösleges használata.

A megállapítással sajnos egyet kell értenem. Ezért elnézést kérek disszertációm olvasóitól. Az ugyancsak kifogásolt "én - mi" kettősséggel kapcsolatban szeretném megjegyezni, hogy ott igyekeztem többes számot használni, ahol valóban többen vettünk részt valamiben (pl. mérések), és ott egyes számot, ahol a saját eredményemet ismertetem (pl. egy következtetés levonása). De e téren is hibázhattam, ezért a jövőben nagyobb figyelmet kell fordítanom ezekre a formai kérdésekre.

I. 3 Az Irodalmi áttekintés sok saját eredményt közöl.

Az „Irodalmi áttekintésben” valóban több esetben hivatkozom saját közleményeimre. Ezek egyike sem mutat azonban az értekezés új, tudományos eredményeire. A történeti hűség teszi ezt szükségessé. Diplomamunkám elkészítése óta a kolloid- és határfelületi kémia egy olyan – viszonylag jól körülhatárolható – területén dolgozom, amely az MTA doktori értekezés témájával is szoros kapcsolatban áll. Egy-két esetben talán bővíthető lett volna az irodalmi rész, de mindvégig arra törekedtem, hogy csak azokkal a kérdésekkel foglalkozzam, amelyek közvetlen kapcsolatban vannak az új eredményekkel.

I. 4 A témában korábban elért eredményeket kritikus formában kellett volna értékelni.

Az értekezés tárgya olyan rendszerek kísérleti vizsgálata, amelyekkel kapcsolatban még jelenségszintű ismereteink is hiányosak. Másfelől az értekezés egyik fő célkitűzése új típusú anyagok (bevonatok) előállításának megalapozása. Azokat a fontosabb területeket, amelyekről ismereteink ma sem megbízhatóak, ill. hiányosak, kiemelttem (pl. a 2.3.2, 2.3.3, 2.5 és 2.6 fejezetekben). Ezek a következők: a részecskék monorétegű, vízfelszíni filmjeinek

kollapszusmechanizmusa, a nanoméretű részecskék nedvesedésének meghatározása, valamint a Langmuir–Blodgett-típusú részecskés bevonatok szerkezetének és funkcionális tulajdonságainak összefüggései.

I. 5 *Formai hibának vélem az értekezés helyenként túlzott részletességgel megírt „Kísérleti anyagok, módszerek és eljárások” c. fejezetének aprólékosságát.*

Az értekezés megírásakor, mivel az alapvetően kísérleti jellegű munka eredményeit foglalja össze, mindig szem előtt tartottam az „ismételhetőség” elvét. Így a kísérleti modellanyagok előállítását és jellemzését ennek megfelelő részletességgel tárgyaltam.

II. A tartalmi hiányosságok ismertetése

II. 1 *Szakmai fogalmak (határfelület, film, réteg, Langmuir–, ill. Langmuir–Blodgett-film, nanorészecske)*

„Két fázis közötti határréteget határfelületnek vagy felületnek nevezzük” (*Kolloid- és felületkémi definíciók és jelölések, Kémiai Közlemények, 55. kötet, 401. o., 1981*), azaz mindkét elnevezés használható. Fluid fázisok határán felhalmozódott mikrofázisok részlegesen mindkét fázisban jelen vannak. Helyzetük pontosan a merülési mélység megadásával írható le. Minden más megfogalmazás csak közelítés, hiszen a részecske mérete nagyságrendekkel nagyobb lehet, mint a kismolekulás határréteg vastagsága.

A részecskékből felépülő rétegek és filmek elnevezésével kapcsolatban a következő gondolatmenetet követtem (bár biztosan nem voltam mindig konzekvens): Elemi építőkö a részecske, amelyekből egy- vagy többretegű filmek létesíthetők. A monoretegű filmeket esetenként rétegeknek hívtam, de többretegű filmek esetén ezt kerültem. A szilárd hordozós filmeket azonban gyakran bevonatnak neveztem.

Esetünkben természetesen részecskés Langmuir–, ill. Langmuir–Blodgett-típusú rétegekről (pl. *Értekezés 17. o.*), ill. filmekről kellene beszélnünk, melyek az oldhatatlan amfipatikus molekulákból létesített filmekkel analóg módon állíthatók elő. Dolgozatomban a Langmuir–, ill. Langmuir–Blodgett-típusú filmek említésénél a „típusú” bővítményt legtöbbször elhagytam. Egyetértek T. Bírálóval, erre külön is fel kellett volna hívnom a figyelmet.

A kolloidális méretű, szilárd halmazállapotú mikrofázisok elnevezésére a nemzetközi irodalomban elterjedten használják a nanorészecske („nanoparticle”) elnevezést. Ez már a kolloid- és határfelületi kémia fogalomtárában is megjelent („Nanoparticle = Any solid material falling within the classical colloidal size range, *L.L. Schramm, Dictionary of Colloid and Interface Science, John Wiley & Sons, New York, 218 pp., 2001*). Szigorúbb megközelítésben a nanoméretű anyagok („nanosized materials”) mérete az 1 és 100 nm-es tartományban van (*J.H. Fendler, Membrane-Mimetic Approach to Advanced Materials, Advances in Polymer Science v. 113, Springer-Verlag, Heidelberg, 246 pp., 1994*). Jelenleg nincs elfogadott „hivatalos” álláspont. Az általunk vizsgált részecskék mérete (amennyiben nanoméretű) ebben vagy az ehhez közeli tartományban van.

A kolloidális, azaz nanoszerkezetű anyagok előállítása az utóbbi 20-25 évben az általános szakmai érdeklődés középpontjába került. Ezek előállítása és felhasználásuk tervezése különböző területeken dolgozó szakemberek együttműködését, és interdiszciplináris ismereteket igényel. Emiatt sok jelenség megnevezése nincs összhangban a kolloidkémikus által használt fogalomrendszerrel. Úgy tűnik azonban, hogy a már-már kisebbségben levő kolloidkémikus nem sajátíthatja ki a „nanoanyagokra” vonatkozó fogalmakat. A magyar szakmai nyelvezettel kapcsolatos kérdés, amelyet T. Bíráló felvet rendkívül időszerű ma Magyarországon is. Tudomásom szerint – az MTA Fizikai Kémiai és Szervetlen Kémiai

Bizottságának kezdeményezésére – megkezdődtek azok a munkák, amelyek a kornak megfelelő szakmai nyelv kidolgozását célozzák.

II. 2 Az értekezés adós marad a folyadék-fluidum határrétegbeli diszperziók mélyreható termodinamikai elemzésével.

A mikrofázisokat tartalmazó határrétegek termodinamikai leírása ma sem megoldott. Amint az értekezésben is megfogalmaztam (Értekezés 10. o.) a részecskék jelenléte nem gyakorol hatást a folyadék-fluidum (határ)felületi feszültségére.

Levine és munkatársai már 1989-ben rámutattak, hogy a részecskék sokasága nincs termodinamikai egyensúlyban a tömbfázisokkal, mert határfelületi felhalmozódásuk olyan energiacsökkenéssel jár, amelynek értéke több nagyságrenddel meghaladja a részecskék translációs kinetikus energiáját (Értekezés 25-ös és 26-os hivatkozásai).

Számos törekvés ellenére, amelyek a határrétegbeli diszperziók állapotegyenletének elméleti kidolgozására irányultak (pl. V.B. Fainerman, E.H. Lucassen-Reynders, R. Miller, *Adv. Colloid Interface Sci.* 106, 237, 2003, R. Aveyard, J.H. Clint, D. Nees, V.N. Paunov, *Langmuir* 16, 1969, 2000), ma sem ismeretes olyan elméleti munka, amely megbízhatóan leírná a valós rendszerek viselkedését. Ennek okait Kralchevsky és munkatársai fogalmazták meg a legvilágosabban: “It should be noted that kinetic factors (such as high adsorption barriers, low desorption barriers, existence of metastable states, etc.), may lead to violations of the above conditions and deviations from the predictions of the thermodynamic model” (P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, K.P. Ananthapadmanabhan, A. Lips, *Langmuir*, 21, 50, 2005, A. Steinchen, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 323, 163, 2008).

Jelenleg még a vizsgálati módszerek sem megbízhatóak. A valós kísérletekben nyert adatok jelentős része nem alkalmas a vizsgált rendszerek általános jellemzésére, mert a részecskék méretéhez képest rövid hatótávú erők miatt az összenyomott rendszer „befagy” és nyomását tekintve inhomogén. Éppen ezért az értekezés célkitűzése a határrétegbeli diszperziók kísérleti tanulmányozására irányult, aminek eredményeképpen kísérleti módszereket dolgoztunk ki a rendszert megbízhatóan jellemző mennyiségek, mint az oldalnyomás-izotermák, valamint a részecskék peremszögének meghatározására (Tézisfüzet 3.2.3 tézispontjai). Ezek a kísérleti adatok alkalmasak lehetnek elméleti modellekkel való összehasonlításra. Fainerman és munkatársai több közleményükben is hivatkoztak publikációinkra, és elméleti függvényeiket kísérleti izotermáinkhoz illesztették. Ezért az irodalmi részben csak a ma is elfogadott ismeretek, azaz a részecskék határrétegbeli helyzetét megszabó törvényszerűségek termodinamikai alapon való ismertetése szerepel (Értekezés: 2.2 és 2.3 fejezet és ezen belül különösen a 2.3.3 alfejezet).

II. 3 A kád méretének hatása, a mérések hibája

T. Bíráló kritikáját részben elfogadom, mert az értekezésben nem adom meg a filmmérleggel meghatározott mennyiségek (pl. kontakt keresztmetszeti terület) ismételhetőségére vonatkozó adatokat (általában $\pm 5\%$). Ezeket csak az értekezés alapjául szolgáló publikációkban közöltem. Az ebből számítható eredmények (részecske-részecske r - r / távolságok) ismételhetőségére azonban több helyen is utalok: pl. az 5.2.4.2 fejezet végén (79. o). Ugyancsak az izotermákból meghatározható r - r távolságok bizonytalanságát tükrözik a különböző méretű (40-95 nm) szilikamintákra vonatkozó, a 22. táblázatban (117. o.) közölt eredmények (H_{izot}).

A kád méretének csökkentése a Bíráló által is említett peremhatás következtében növeli a területi adatok hibáját. Ennek hatása a széleken mintegy 1 cm-es sávban jelentkezik és (víz-levegő határfelületekre) a kisebb kádban kb. 4%-os, míg a nagyobbikban kb. 1%-os hibát okoz. Ez abból származik, hogy a filmmérleg szélein a folyadékfelszín görbült, így a

teljes felszín nagyobb, mint a filmmérleg oldalai és a mozgó korlát által határolt téglalap felülete (Agod A., PhD értekezés, 2006).

II. 4 A részecskék zéta-potenciáljának meghatározása

A szilikarészecskék zéta-potenciáljára szükségünk volt a DLVO kölcsönhatási energiák számításához. Ezt megmértük, az Értekezés alapjául szolgáló saját közleményben megtalálható (Tézisfüzet: 9. sz. közleménye), értéke a filmmérleges vizsgálati körülmények között -40 mV. Mivel az értekezésben csak utalok a DLVO-energiák számításának eredményére, ezért ennek értékét nem adtam meg.

II. 5 Az elektrokapilláris erővel való kapcsolatot tárgyalása hiányzik az értekezésből

Az elektrokapilláris erőnek mint két határrétegbeli részecske vonzását eredményező tényezőnek a tárgyalására a 2.2.2.1.3 sz. fejezetben került sor (6. o.). A párkölcsönhatás a határfelületen elhelyezkedő részecske felületi töltéseloszlásának aszimmetriája miatt lép fel, kialakulásához külső erőter nem szükséges. A jelenség analóg ugyan a klasszikus elektrokapilláris jelenségekkel (a nagyobb elektromos permittivitású fluidum kiszorítja a másikat), de a párkölcsönhatás leírásához elegendőnek tartottam a határrétegbeli diszperziókban fellépő hatás kvantitatív leírását megadó eredeti közleményekre hivatkozni (az Értekezés 45-ös és 46-os hivatkozásai).

II.6 Fotoelektrokatalitikus és fotoelektrokémiai felhasználások

Az új eljárásokkal előállított funkcionális bevonatok felhasználása csak a jövőben tervezhető. Az értekezésben összefoglalt kísérleti eredmények a bevonatok fotokatalitikus hatását igazolják, mely a továbblépés feltétele. A különböző összetételű és szerkezetű Langmuir–Blodgett-típusú részecskés filmek fotoaktiválásában mutatkozó különbségek pedig a bevonatok szerkezetéről szolgáltatnak közvetett, az optikai vizsgálatokkal összhangban levő információt.

III. A Tézisfüzettel kapcsolatos vélemény

A „Tézisszerű összefoglalás” címben a tézisszerű jelző az összefoglalást minősíti, és nem a téziseket. Ugyanis először az összefoglalást írtam meg tömören, pontokba szedve, azaz tézisszerűen, majd ebből, a szöveg további, mintegy 10%-os tömörítésével készültek a tézisek. Sajnálatos módon a „Tézisszerű összefoglalás” cím alatt megjelenik az „Új tudományos eredmények” alcím, ami – elismerem – nagyon zavaróan hat.

T. Bíráló kifogásolja, hogy nincs egyszerzős közleményem.

Bírálómnak igaza van, a témában valóban nincs egyszerzős publikációm. Ezt – amellet, hogy az egyéni vizsgálódást napjainkra a kutatásban is felváltotta a csoportmunka – a publikálási szokások megváltozása magyarázza. Ma már nem ritkák a 20-nál több szerzőt felsoroló közlemények sem. A Langmuir folyóirat áprilisi számának 136 közleményéből mindössze három egyszerzős, de található köztük olyan is, amely 11 személy közös munkája. Ezt leginkább a széles körű kooperáció, a megfelelő műszerekhez való hozzáférés indokolja. Magam is arra törekedtem, hogy minden kollégát feltüntessem társszerzőként, aki hozzájárult a munkához, mert tudom, hogy ez mennyire fontos szempont az értékelésükben.

Ismételten köszönöm T. Opponens fáradságos munkáját.

Budapest, 2011. április 8.

Dr. Hórvölgyi Zoltán